Prix Laroze 1885

1

Mémoire sur les derniers perfectionnements apportés aux dosages d'azote dans les matières organiques

par Henri Barotte

Etudiant de 3ème Année & préparateur de chimie organique à l'Ecole de Pharmacie de Paris. Licencié ès sciences physiques

Ce Mémoire est présenté au Concours de 1885

pour l'obtention du Prix Laroze

non décerné

Avant-propos.

Le dosage de l'azote contenu dans les matières organiques offre à des points de vue divers un intérêt considérable; il a été dans ces derniers temps l'objet de travaux nombreux. Les premiers procédés qui datent de Liebig, de Bunsen et de Dumas ont été souvent et profondément modifiés; Notre but est de passer en revue les méthodes nouvelles et les perfectionnements apportés aux méthodes anciennes. Nous nous attacherons surtout aux méthodes générales, laissant de côté les questions un peu trop spéciales telles que le dosage de l'urée pour lequel d'ailleurs les appareils ont bien plus varié que les méthodes elles-mêmes. En terminant nous signalerons les progrès les plus récents du dosage de l'azote dans les engrais

H. Baudet

Chapitre I

La méthode de Dumas et ses modifications

La méthode de Dumas sert à évaluer volumétriquement la totalité de l'azote renfermé dans les corps organiques; la substance à analyser ~~est~~ brûlée à l'aide de l'oxyde de cuivre se résout en acide carbonique, eau, azote et oxydes d'azote. Le courant gazeux ainsi produit traverse une colonne de cuivre chauffé au contact duquel les oxydes d'azote régénèrent de l'azote libre. Voici en quelques mots la manière dont on dirige l'opération. On superpose dans un tube à combustion fermé à une extrémité 1° une colonne de bicarbonate de soude 2° de l'oxyde de cuivre pur 3° un mélange de la matière à analyser et d'oxyde de cuivre, 4° une nouvelle couche d'oxyde 5° une colonne de cuivre métallique. Le tube est fermé à son

extrémité par un bouchon de liège traversé par un tube à trois branches ; la seconde des deux branches communique avec une trompe à vide, la troisième fait office de tube abducteur et ~~se~~ se rend sur une cuve à mercure, ~~dans la~~ dans une éprouvette à la partie supérieure de laquelle on a introduit une solution de potasse ; le tube abducteur doit avoir une hauteur qui dépasse 0m76 afin de permettre de faire le vide dans le tube à combustion. Les choses étant ainsi disposées on fait le vide dans le tube à combustion et pour en expulser plus complètement l'air on chauffe légèrement le bicarbonate de soude qui se trouve au fond du tube ; l'air est balayé par l'acide carbonique qui s'en dégage. On reconnaît qu'il ne reste plus d'air, lorsqu'une portion du gaz recueilli sur de la potasse

est complètement absorbé. On commence alors la combustion qui doit être dirigée de avant en arrière, progressivement. Les gaz produits se rendent dans l'éprouvette, la vapeur d'eau s'y condense, l'acide carbonique est absorbée par la potasse, il ne reste que l'azote. Lorsque le dégagement tend à s'arrêter on chauffe de nouveau le bicarbonate de soude de manière à en achever la décomposition et à balayer à l'aide de l'acide carbonique les derniers produits de la combustion. Après avoir agité suffisamment le gaz recueilli dans l'éprouvette avec la potasse, on en mesure ~~sur l'eau~~ le volume sur l'eau. Il se pourrait cependant qu'une partie des gaz nitreux aient échappé à la réduction par la colonne de cuivre chauffée. La présence du protoxyde d'azote dans ce cas n'entraînerait pas d'erreurs ce gaz contenant son volume d'azote ~~il~~ mais

il n'en serait pas de même pour le bioxyde d'azote qui ne représente que la moitié de son volume d'azote ; aussi doit-on s'assurer de son absence soit par le sulfate de protoxyde de fer qui l'absorbe et diminue d'autant le volume du gaz préalablement mesuré. La différence des deux volumes connue il est aisé de faire la correction en retranchant du premier volume mesuré la moitié du volume du gaz absorbé.

La méthode de Dumas bien conduite fournit dans la majorité des cas des résultats fort exacts : elle sert de terme de comparaison lorsqu'on veut apprécier le degré d'exactitude des autres méthodes. On lui a reproché de demander beaucoup de temps et d'exiger une série de manipulations incommodes ;

~~et entre autres~~ les ~~modif~~ ~~perfectionnements~~

7.

Dans les perfectionnements qu'on a cherché à lui apporter les auteurs se sont surtout attachés à en rendre l'exécution plus facile et moins longue. On a cherché par exemple à éviter l'emploi du mercure pour fermer le tube; à rendre l'usage de l'éprouvette plus commode en dispensant l'opérateur de la mesure du gaz sur de l'eau chargée de lessive de soude et en lui permettant de lire directement le volume du gaz sur l'éprouvette où il a été recueilli; à trouver un moyen aisé de constater la pureté de l'acide carbonique avant la combustion etc. etc. Ces recherches, on le voit, s'adressent surtout au dispositif; il en est cependant qui s'adressent à la méthode elle-même et dans lesquels les moyens d'opérer la combustion sont différents de ceux employés primitivement par Dumas. Nous allons résumer les principales

de ces perfectionnements qu'ils touchent à la méthode elle-même ou qu'ils ne soient qu'une modification apportée à l'appareil.
Une des plus anciennes modifications apportée à la méthode de Dumas a été celle de M. Maxwell Simpson. Ce savant introduisait du bioxyde de mercure dans l'oxyde de cuivre ~~en~~ qui servait à la combustion; la colonne de cuivre qui devait réduire les gaz nitrés était beaucoup plus longue; enfin au lieu de bicarbonate de soude, il se servait de carbonate de manganèse pour produire le gaz carbonique. Cette dernière modification offre, croyons-nous, un réel avantage. Le bicarbonate de soude est très facilement décomposable et à la faible pression qui existe dans le tube à combustion lorsqu'on commence à ~~le décompose~~ dégager l'acide carbonique il suffit d'une

élévation de température assez peu considérable pour exagérer sa tension de décomposition et amener le départ de tout l'acide carbonique qu'il peut fournir. Dans ce cas la quantité restante ne suffit plus à balayer à la fin de l'opération les derniers produits de la combustion et l'opérateur court risque d'avoir une erreur en moins. Avec le carbonate de manganèse, la décomposition est plus lente et en supposant qu'elle devienne intégrale dès le début de l'opération la coloration verdâtre qu'il prendrait alors, et qui coloration qu'un peu d'habitude permet d'apercevoir, en avertirait l'opérateur. M. W. Thudicum et Wanklyn (Journal of the Chemical Society t 2, VII, p. 291) ont recommandé de produire l'acide carbonique à l'aide d'un mélange de bichromate de potasse et de

Carbonate de Soude sec. Il doit se produire dans ce cas un changement de couleur graduel avertissant de l'état de décomposition du mélange.

Nowak a modifié la méthode de Dumas de manière à s'entourer de toutes les précautions possibles pour éviter les chances d'erreur voici comment il opère (Chem. Centralb. 1873, 4. p. 363)

Il prend un tube à combustion de ~~#~~ un mètre de longueur ouvert à l'une de ses extrémités et étiré à l'autre de manière qu'on puisse lui adapter un joint de caoutchouc communiquant avec un tube de plus petit diamètre qui amène l'acide carbonique séché ~~dégagé~~ venant d'un gazomètre ~~par l'appareil de Kipp~~. L'extrémité effilée du tube à combustion est bouchée par un tampon d'amiante surmonté d'une colonne de 20 centimètres de bicarbonate de Soude

bien sec recouvert d'un second tampon d'amiante et de cinq centimètres d'oxyde de cuivre pur ; après cela vient le mélange de la substance à analyser avec l'oxyde de cuivre ; ce mélange occupe environ 45 centimètres. L'oxyde de cuivre qui a servi à enlever les dernières traces de matière, une nouvelle couche d'oxyde pur et enfin 15 centimètres de tournure de cuivre fraîchement réduite ~~terminent le tube~~ achèvent de remplir le tube qui est fermé par un tampon d'amiante. Le tube abducteur se rend à un eudiomètre qui reçoit les gaz après la combustion.

Nowak laisse d'abord passer à travers le tube ~~par~~ un courant d'acide carbonique d'une rapidité convenable et maintenue pendant trois heures. Il abandonne ensuite l'appareil pendant une nuit, puis il

fait passer de nouveau de l'acide carbonique. Ce surcroît de précautions serait utile, d'après Nazwak, pour expulser complètement l'air du tube et saturer le bicarbonate de Soude d'acide carbonique.
Cela fait, on scelle à la lampe l'extrémité effilée du tube à combustion et on opère à l'aide de la chaleur la décomposition du tiers environ du bicarbonate de Soude contenu à la partie postérieure du tube. Puis on opère la combustion, lentement, à la manière ordinaire en chauffant d'avant en arrière. Suivant les indications de l'auteur elle doit se continuer de 2h 1/2 à 3 heures ; au bout de ce temps seulement on devra commencer à balayer le tube en décomposant le reste du bicarbonate de Soude. Le procédé de mesurage diffère peu des procédés ordinaires ; l'auteur recom-

mande toutefois de prolonger longtemps le contact des gaz avec la potasse.
Nous reviendrons sur cette méthode qui a été l'objet d'une série d'essais de la part ~~sur~~ comparatifs de la part de son auteur et de divers autres chimistes. Disons cependant qu'elle a constamment donné des résultats trop élevés. D'après les auteurs cette erreur proviendrait de la porosité du cuivre plusieurs fois réduit, qui retient par occlusion de l'hydrogène dont le passage même longtemps maintenu de l'acide carbonique ne suffit pas à le débarrasser.
C'est aussi l'opinion de Ritthausen. K. (Zeitschrift. für analyt. chem. t. 18. p. 601) Ce savant a démontré l'influence considérable exercée par l'hydrogène occlus par le cuivre sur les résultats obtenus à l'aide de la méthode de Dumas. Il a obtenu de 0,3

à 0,9 p. % de hydrogène en trop en se servant pour des dosages de substances protéiques d'une toile de cuivre plusieurs fois oxydée et réduite et qui, cependant avait été portée de 110 à 120 degrés pendant 12 heures. Ritthausen conseille de chauffer le cuivre et l'oxyde de cuivre qui serviront aux combustions, au rouge dans un courant d'acide carbonique; la température doit être maintenue durant une demi-heure; à cette condition seulement, d'après lui, on aura du cuivre exempt de hydrogène.

Il est encore dans les modifications apportées par Nowack à la méthode de Dumas un point qui nous paraît devoir soulever une critique. Le gaz carbonique venant d'un gazomètre ne peut que difficilement être exempt d'air, ce dernier ne serait-il introduit que par l'eau du gazomètre. Mais il faudrait connaître

1

ensuite les précautions prises par Nowack pour éviter l'introduction de l'air par l'appareil générateur de gaz carbonique. D'après Bernshten, en effet (Berichte, 1889) la seule manière de produire l'acide carbonique sans air ~~est~~ est de remplir d'eau l'appareil générateur puis de le vider à la trompe en substituant de l'acide à l'eau au fur et à mesure du départ de ce dernier. Il est difficile, on le voit, d'assurer la pureté du gaz carbonique lorsqu'on ne le produit pas dans le tube à combustion même.

Johnson (American Journal 6, 60) a proposé l'emploi du chlorate de potasse concurremment avec celui de l'oxyde de cuivre pour opérer la combustion des matières organiques azotées. Il place la substance dans une nacelle de porcelaine de 10 à 12 centimètres de longueur et divisée

en deux parties par une cloison transversale.
La partie postérieure de la nacelle contient du chlorate de potasse, la partie antérieure contient la substance. Le tube à combustion contient d'ailleurs du cuivre et de l'oxyde de cuivre comme dans la méthode ordinaire.
On chauffe avec précautions dans les premiers instants de la combustion de manière à transformer la matière en un charbon azoté.
Lorsque ce résultat est atteint et que le dégagement gazeux a cessé on élève la température de manière à fondre le chlorate de potasse; le charbon brûle entièrement et l'azote se dégage.
Johnson se sert de l'appareil de Kipp pour produire le dégagement d'acide carbonique.
Cette même méthode a servi à Stillingfleet et Johnson pour déterminer à la fois le

platine et l'azote dans un sel de platine ammoniacal. La matière était ainsi que précédemment placée dans la partie antérieure de la nacelle ; on prenait garde de ne point la mélanger avec le chlorate de potasse. Stillingfleet et Johnson ont proposé cette méthode pour doser l'ammoniaque des sels doubles métalliques. Il est évident qu'après la combustion il reste dans la nacelle le métal qui peut être repris et dosé séparément.
Victor Meyer et Otto Stædler (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 17. 1876) conseillent d'ajouter du chromate de plomb à l'oxyde de cuivre lorsque la matière est sulfurée afin d'éviter la formation d'oxyde de carbone.
La méthode de Dumas a été appliquée par Filipp Hess aux dosages d'azote dans les matières explosibles ; la nitroglycérine par exemple. (Zeitschrift für an. chemie. 9. 13. p. 257). Il

neutralisait 0gr13 à 0,15 de l'huile explosive et les dessichait ensuite sur du chlorure de calcium. La matière introduite ensuite dans un ballon était mélangée avec une quantité d'oxyde de cuivre telle que le tout occupât 30 centimètres dans le tube à combustion; le ballon était lavé avec une petite quantité d'oxyde pulvérulent et d'oxyde en grains. Le remplissage du tube par le cuivre se faisait de la même manière que dans les dosages ordinaires; le bicarbonate de soude fournissait l'acide carbonique, il avait soin en le chauffant de préserver de la chaleur la partie du tube qui contenait la substance à l'aide de petits écrans de laiton. Il ne chauffait jamais directement la matière mais seulement par rayonnement; la combustion entière durait 3 heures et demie. Le mesurage effectué il avait toujours soin de

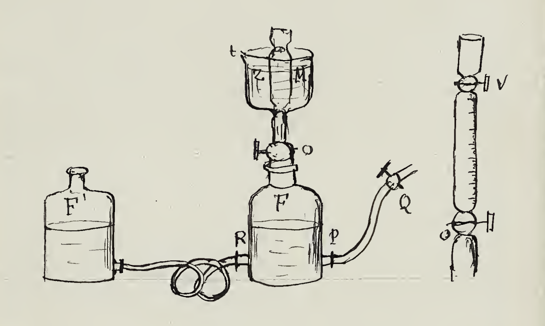
vérifier par un essai l'absence du bioxyde d'azote.
Schwab et Hess ont essayé comparativement la méthode qui vient d'être exposée et celle qui consistait à dénitrifier la ~~potasse alcoolique~~ la nitroglycérine par la potasse alcoolique. Ils se sont prononcés en faveur de la première qui leur a fourni des résultats bien plus rigoureux que la seconde.
Ador et Sauer (Zeitschrift für anal. chem.) préfèrent cependant la méthode de Schlœsing et dosent l'azote de la nitroglycérine à l'état de bioxyde d'azote.

On a donné dans ces derniers temps des formes très diverses aux appareils destinés à appliquer la méthode de Dumas; beaucoup des modifications ainsi imaginées rendent la pratique de l'analyse moins longue

et plus commode, nous nous proposons de le décrire ici.

M. A. Dupré a imaginé un appareil dont il a donné la description en 1876. (Bulletin de la Société chimique. t. 1; 1876, p. 264). Cet appareil se compose d'un générateur d'acide carbonique, du tube à combustion et enfin d'un récipient particulier destiné à recevoir les gaz sur la potasse; ce dernier a reçu de son auteur le nom de flacon-éprouvette.

~~Le gaz~~ L'acide carbonique est produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le marbre. Le marbre est contenu dans un flacon rempli d'eau et dont le goulot ~~est~~ reçoit un bouchon de caoutchouc percé de trois trous donnant issue à trois tubes. Le premier est un tube en S à robinet dont l'extrémité supérieure s'adapte avec un



Appareil de Dupré.   Détail du tube gradué.

tube en caoutchouc qui amène l'acide chlorhydrique placé dans un récipient situé à une certaine hauteur au-dessus de l'appareil. Le second tube est un tube de sûreté renfermant une petite quantité de mercure et d'eau. Le troisième est un tube abducteur et conduit l'acide carbonique dans le tube à combustion.
Le tube à combustion ressemble à celui que nous avons décrit à propos de la méthode de Nowak; il communique avec le générateur d'acide carbonique par un tube de caoutchouc muni d'une pince à vis; un tube abducteur en caoutchouc réunit le tube à combustion au flacon éprouvette destiné au mesurage des gaz.
Le flacon éprouvette se compose d'un flacon F (voir la figure ci-contre) de 250 à 300 centimètres cubes, qui porte à sa partie inférieure deux tubulures latérales P et R fermées par des bouchons de caoutchouc. Le bouchon de la tubulure P

est traversé par un tube à robinet Q qui arrive d'un côté jusqu'au milieu du flacon F et est relié de l'autre au tube à combustion; c'est par ce tube que les gaz viendront s'accumuler dans le flacon F. Un tube de caoutchouc d'environ 0mèt 40 de longueur sert à relier la tubulure R avec la tubulure inférieure d'un second flacon F' renfermant de la potasse caustique.
Le goulot du flacon F est usé à l'émeri et fermé par un bouchon creux en verre dont les bords sont taillés en biseau et dont la partie supérieure se prolonge par un petit tube à robinet O. La partie supérieure Z de ce dernier tube est entourée d'une coupelle M munie d'un trop-plein t.
Au début d'une opération tous les robinets sont ouverts, l'acide chlorhydrique arrive sur le marbre et tout l'appareil est balayé

par un fort courant d'acide carbonique.
Au bout de 20 à 25 minutes on s'assure que tout l'air est expulsé de la manière qui suit : ~~on adapte à~~ On adapte à l'extrémité du tube Z un petit tube de caoutchouc dont l'autre bout plonge dans un verre placé à côté du flacon-éprouvette. On ferme le robinet Q. L'acide carbonique s'échappe par le tube de sûreté; on soulève le flacon F' et lorsque le niveau de la potasse a dépassé le robinet Q, on ferme celui-ci. Il est évident que le flacon F' ne renferme pas d'air mais il reste à s'assurer si le générateur d'acide carbonique et le tube à combustion n'en contiennent pas davantage. On ouvre le robinet Q, le gaz arrive dans le flacon F' en traversant la potasse qui en absorbe immédiatement la plus grande partie; après trois ou quatre minutes on referme le robinet Q, on agite le flacon F'

afin de favoriser l'absorption et si au bout de quelques instants on ne voit plus une seule bulle de gaz dans le flacon F on est certain que tout l'air a été chassé de l'appareil. S'il en était autrement on ferait de nouveau passer de l'acide carbonique après quoi on renouvellerait l'essai.

L'air étant chassé et le flacon F rempli de potasse jusqu'en Z on ferme le robinet O et la pince à vis qui intercepte la communication entre le tube à combustion et le générateur d'acide carbonique. On commence alors à brûler la matière. que l'on a déjà pu commencer à chauffer ~~pendant le balayage.~~ les parties antérieure et postérieure du tube pendant le balayage. Le mélange gazeux se rend dans le flacon F

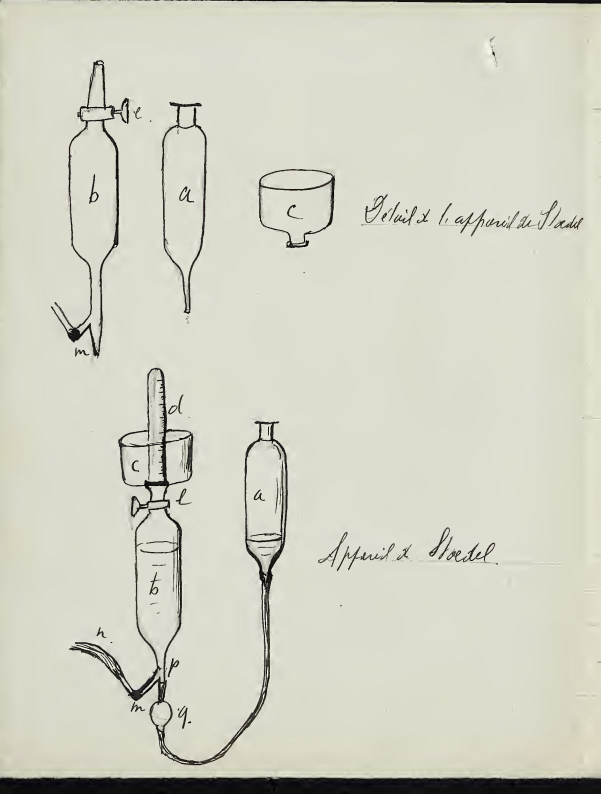
La combustion terminée on desserre la pince à vis; l'acide carbonique entraîne

le reste de l'azote dans le flacon-éprouvette. On ferme alors le robinet Q et on agite pour favoriser l'absorption de l'acide carbonique par la potasse. On remplit d'eau la coupelle M et l'on dispose au-dessus un tube gradué plein d'eau. On ouvre le robinet O en soulevant le flacon F'; l'azote passe dans le tube gradué. Il ne reste plus qu'à porter le tube gradué sur la cuve à eau, à faire la lecture et à s'assurer de l'absence du bioxyde d'azote.

Cet appareil présente, on le voit, plusieurs avantages. Il dispense l'opérateur de manipuler le gaz sur la potasse et d'employer le mercure pour fermer le tube abducteur.

Stædel a décrit (Zeitschrift für analyt. chem. t. 19. p. 452) un appareil pour recueillir et mesurer l'azote dans la méthode de Dumas. Cet appareil assez analogue à celui de Dupré est néanmoins un peu plus simple.

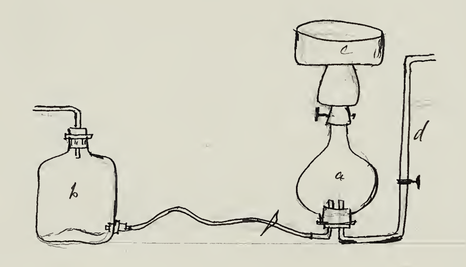
Il se compose d'une éprouvette cylindrique


e.
b
a
c
m
Détail d. l'appareil de Stædel
d.
c
l
a
b
n.
p
m
q.
Appareil d. Stoedel

b fermée à sa partie supérieure par un robinet l et portant un ajutage qui permet d'y fixer une cuvette c et un tube gradué d. Cette éprouvette effilée à sa partie inférieure se termine par deux tubes. L'un deux est coudé en m et y diminue brusquement de calibre de ~~sorte~~ manière à être beaucoup plus étroit vers n que vers p; en n est un tube en caoutchouc qui réunit l'éprouvette b au tube à combustion. Au second tube s'adapte une ~~tube de~~ jointure de caoutchouc qui le relie à une boule q. Enfin cette boule est elle même réunie par un long tube de caoutchouc à une seconde éprouvette a contenant de la potasse.
Le tube abducteur est fermé en m par une goutte de mercure. Pour emplir l'éprouvette b de potasse on ouvre le robinet l et on abaisse le niveau de a. Lorsque l'éprouvette b est en-

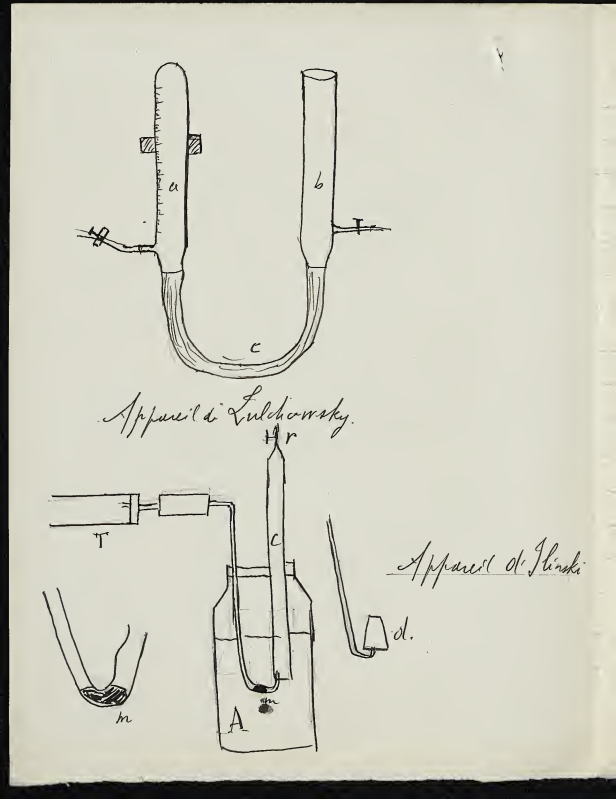
gaz sur la potasse.
Kessler au lieu de recueillir les gaz abattés sur le mercure ~~de appareils en eau~~ fait usage du dispositif suivant. (Comptes-rendus. t. 74. p. 683) Il place entre le tube abducteur et le tube gradué qui doit servir au mesurage une poche en caoutchouc désulfuré. Cette poche ~~est~~ formée de deux disques soudés par leurs bords reçoit avant l'expérience quelques grammes de soude caustique destinée à l'absorption de l'acide carbonique. On l'adapte au tube abducteur lorsque le gaz recueilli dans des pochettes semblables a été reconnu exempt d'air et entièrement absorbable. Pendant le cours de l'opération la pochette reste plongée dans l'eau afin d'éviter toute fuite par osmose. La combustion achevée, il suffit d'agiter quelques instants jusqu'à ce que le gaz

remplie on referme le robinet l.
On chasse l'air par l'acide carbonique puis b étant plein de potasse on le réunit au tube à combustion; on observe si tout le gaz est absorbé par la potasse. Si cela est on fait après la combustion comme à l'ordinaire. Lorsqu'elle est achevée on met en place le tube gradué et la cuvette c et on effectue le mesurage. Le robinet l ne doit jamais être plus haut que le tube à combustion; la petite boule q a pour but d'éviter que quelques bulles de gaz ne viennent à passer, enfin la présence de la goutte de mercure sert à empêcher le contact direct entre la potasse de l'éprouvette et l'acide carbonique du tube abducteur, elle s'oppose ainsi à l'ascension de la potasse dans ce dernier.
Cet appareil d'un maniement plus facile que le précédent dispense de même de l'emploi de la cuve à mercure et de la manipulation du



Appareil de W. Hanko

ne diminue plus de volume. La mesure du gaz s'effectue en ouvrant la poche sur l'eau de manière à laisser écouler la soude, on fait ensuite pénétrer le gaz dans le tube gradué et on fait la lecture.
Remarquons que l'appareil de Kessler ne dispense pas ainsi que les deux précédents du mesurage du gaz ~~dans~~ sur une eau chargée de soude. ~~caustique~~
W. Hanko (Berichte. t. 12. p. 451) emploie pour recueillir l'azote l'appareil représenté ci-contre.
En b est un flacon dans lequel se trouve de la potasse caustique et qui sert à remplir l'éprouvette b. Le gaz dégagé par la combustion arrive par le tube d. En c est une cuvette qui peut recevoir un tube gradué dans lequel on transvase le gaz pour le mesurage à la fin de l'opération.
Zulkowski reçoit l'azote dans le tube gradué


a
b
c
Appareil de Lulchowsky.
r
T
C
Appareil de Ilinski
d.
m
m
A

qui doit servir au mesurage. Ce tube a est rattaché ~~p~~ par un tube en caoutchouc c à un second tube ouvert ~~à sa p~~ qui sert à le remplir de potasse.

M. Ilinski (Berichte, 1884, p. 1347) se sert d'un flacon ~~de~~ d'un demi-litre environ dont la partie inférieure contient de la potasse. Un tube c muni d'un robinet à sa partie supérieure plonge dans ce flacon et reçoit les gaz venant du tube à combustion T par l'intermédiaire d'un tube abducteur dont la partie inférieure contient un index de mercure qui ~~s'oppose~~ empêche l'ascension de la potasse dans le tube. Le mode d'opérer diffère des précédents en ce que, la combustion achevée, on enlève le tube c à l'aide d'un support d construit ad hoc, pour le transporter sur la cuve à eau

afin d'effectuer le mesurage.
Ajoutons en dernier lieu que M.rs Johnson et Jenkins (American chem. Journal 1.4, 42) ont proposé d'aspirer les gaz du tube à combustion à l'aide d'une trompe qui les transporterait dans l'éprouvette à mesurer.

Chapitre II
La méthode de Will et Warrentrapp et ses perfectionnements

Telle qu'elle a été conçue par ses auteurs la méthode de Will et Warrentrapp consistait à brûler la matière organique en présence d'un excès de chaux sodée, l'ammoniaque dégagée était recueillie dans un tube à boules particulier que l'on appelle tube de Will et qui contenait de l'acide chlorhydrique. Après absorption de toute la vapeur ammoniacale mise en liberté, l'acide chlorhydrique était évaporé avec du bichlorure de platine, on reprenait par un mélange d'alcool et d'éther. Le tout séché convenablement à l'étuve donnait du chloroplatinate d'ammoniaque dont il ne restait plus qu'à évaluer le poids; la teneur en azote de la substance s'en déduisait aisément.
La première modification importante qu'on lui

ait apporté fut celle de Mr Peligot. Ce savant remplace l'acide chlorhydrique du tube de Will par de l'acide sulfurique qu'il titre avant et après l'opération. Pour balayer l'ammoniaque restant au fond du tube à la fin de la combustion, Mr Peligot indique de placer au fond du tube de l'acide oxalique qui dégage un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. L'acide carbonique est absorbé par la soude contenue dans le tube chaux sodée; cette même soude se transforme en carbonate avec dégagement d'hydrogène au contact de l'oxyde de carbone, de telle sorte, qu'en dernier terme, le tube se trouve balayé par un courant d'hydrogène. Mr Boris remplace l'acide oxalique par l'oxalate de chaux, qui ne dégageant pas d'eau permet à l'opérat

d'éviter le foisonnement de la chaux et la rupture du tube qui peut en être la conséquence.
Dirigée de cette manière la méthode ne s'applique pas également bien à tous les cas. Elle cesse particulièrement ~~de~~ de donner de bons résultats quand la substance contient l'azote à l'état d'acide azotique ou de composé nitreux; même lorsqu'il s'agit d'azote ~~nitrique~~ organique ou ammoniacal elle donne toujours des résultats un peu faibles. Cette méthode a été l'objet de critiques nombreuses et ~~de~~ que nous allons énumérer. Les essais de perfectionnement qu'on a cherché à lui apporter ont surtout pour but de lui permettre d'être applicable dans les cas exceptionnels signalés plus haut.
Seegen et Nowak (Zeitschrift. t. 12. p. 316) ont fait une série d'essais parallèles en vue

de vérifier par le dosage de l'azote total à l'aide du procédé de Nowak si la méthode de Will et Varrentrapp est applicable aux substances albuminoïdes. Ils ont constamment trouvé des nombres trop élevés par la méthode de Nowak, trop faibles par le procédé de Will et Varrentrapp qu'ils trouvent inapplicable à cette classe particulière de corps.

Märcker et Abesser (Archiv. für Physiol. t. 8. p. 195) ont renouvelé ces essais en opérant sur des substances d'égale teneur en azote, le sulfate d'ammoniaque et l'asparagine, mais dans lesquels l'azote se trouve à des états différents. Ils ont de même reconnu que la méthode de Will et Varrentrapp donnait des résultats constamment trop faibles.

Dans l'esprit de beaucoup d'auteurs cette erreur trouve sa cause dans la décomposition d'une légère quantité d'ammoniaque en azote et hydrogène au contact de la chaux sodée portée au rouge.
L'erreur relevée par Märcker et Abesser est de 0,80 pour p. % de la quantité totale d'azote. Ils ont d'ailleurs reconnu qu'opéré à l'aide de la méthode de Seegen et Nowak, l'erreur changeait de sens et que l'on trouvait 0,30 p. % d'azote en trop; mais dans ce cas l'erreur est plus constante que dans le premier et ~~les auteurs ont par~~ Märcker et Abesser ont proposé d'y remédier empiriquement en faisant une correction proportionnelle à cet excès d'azote sur tous les dosages.
Seegen et Nowak d'accord en cela avec

plusieurs autres chimistes avaient dit que l'addition d'un corps riche en hydrogène rend un peu plus élevés les résultats obtenus à l'aide de cette méthode. Märcker et Abesser affirment n'avoir rien observé de semblable ; ils disent aussi que le passage d'un courant d'hydrogène pendant toute la durée de l'opération conseillé par Lehmann ne donne pas de meilleurs résultats.

Ritthausen est revenu sur ce point et indique la méthode suivante pour doser l'azote dans les albuminoïdes (Zeitschrift. t. 19. p. 240). Il conseille de n'opérer que sur de la matière en poudre très-fine ; le mieux serait d'après lui, de dissoudre les matières protéiques dans l'eau et de les précipiter par l'alcool absolu qui laisse les substances à

un état de porosité particulier; on peut aussi se servir d'une bonne lime et râper la matière. La quantité de chaux sodée doit être quarante fois plus grande que celle de la matière et sera encore augmentée s'il se trouvait du sucre dans l'essai. Il se sert du chlorure de platine pour doser l'ammoniaque.
Seegen et Nowak avaient adressé une objection à cette manière d'agir. Le chlorure de platine serait d'après eux réduit par les produits qui passent à la distillation en même temps que l'ammoniaque; ~~et lors~~ il se formerait ainsi de l'acide chlorhydrique que la filtration élimine et le poids du chloroplatinate ~~employé~~ obtenu serait trop peu élevé.
Ritthausen affirme n'avoir jamais rien constaté de semblable et prétend que

cette réduction ne peut se produire si l'opération est bien conduite.
Cependant Seegen et Nowak en dosant l'azote dans du sucre qui n'en contenait que des traces en ont trouvé 0,71 % d'après le poids du ~~chloroplati~~ platine laissé par le grillage du chloroplatinate obtenu. Ritthausen admet pour expliquer cette anomalie que la chaux sodée contenait une certaine proportion d'acide azotique et que cet acide s'était partiellement transformé en ammoniaque par la combustion. Ritthausen conseille d'essayer par une première combustion la chaux sodée que l'on emploie.
D'après beaucoup de chimistes, l'acide chlorhydrique contient après la combustion des traces de carbures et il est indispensable de n'ajouter le réactif platinique qu'après

que l'évaporation est déjà ~~un peu~~ assez avancée. On évapore à siccité après addition du réactif et on obtient ainsi le chloroplatinate à l'état de précipité cristallisé. Il est bon de contrôler le chiffre trouvé en ~~tou~~ pesant le résidu de platine laissé par le grillage. Lellet (Bulletin de la Société chimique. t.2.1876).361) pense que l'addition de sucre n'est applicable que lorsque la substance ne contient pas d'azote à l'état de combinaison oxygénée. Dans le cas contraire, la proportion d'azote converti en ammoniaque varie avec la proportion de matière hydrogénante, sucre ou fécule employée.
Plusieurs auteurs se sont occupés de cette question de l'efficacité d'une addition de sucre conseillée pour la première fois par Makris (Zeitschrift für an. chem.) t.16. p.249) Lehn et Hornberger

la recommandent également; ~~surtout~~ ils ont usé de cette précaution en dosant les sels ammoniacaux par la méthode de Will et Warrentrapp et elle leur a donné des résultats excellents. Le sucre qu'ils ajoutent a été purifié par cristallisation dans l'alcool.

On a songé à employer d'autres réducteurs que le sucre et la fécule. Plusieurs méthodes que nous allons résumer sont basées sur la ~~formation~~ production dans le tube à combustion d'un dégagement d'hydrogène sulfuré ou de gaz des marais.

E. A. Grete (Berichte der Deutsche chem. XI. p. 1557 et 1558) produit de l'hydrogène sulfuré dans le tube à combustion en chauffant du xanthate de potasse avec la chaux sodée. L'azote se dégage à l'état d'ammoniaque. Il a expérimenté sa

méthode à l'aide du salpêtre pur, il a obtenu 13,85 p. % d'azote c'est à dire presque la quantité théorique.

D'après von Koenig. (Repert. analyt. chem. 1883) cette méthode ne serait applicable qu'à un petit nombre de cas et ne pourrait servir, par exemple à doser l'azote des nitrates mélangés à des matières organiques, dans le guano par exemple.

J. Ruffle (Journal of the chemical Society, 39 p. 87) a imaginé la méthode suivante.

On mélange la substance avec parties égales de soufre et de charbon de bois pulvérisé. On fait d'autre part un mélange intime et bien sec de 21 gr. d'hyposulfite de soude et de 18 gr. de chaux sodée. Cette chaux sodée a été préparée avec de la chaux de marbre. On introduit 5 grammes de

ce mélange au fond du tube à combustion; la substance déjà mélangée comme il a été dit plus haut avec du soufre et du charbon est incorporée dans 30 gr. du même mélange. Enfin on remplit le tube avec de la chaux sodée ordinaire. Cette méthode, d'après son auteur convient au dosage de l'azote dans les composés nitrés, le salpêtre, les nitroprussiates, l'acide picrique etc.
Fassbender et von Kœnig ont trouvé cette méthode défectueuse pour doser l'azote des composés nitrés en présence de matières contenant de l'azote organique. C'est un défaut qu'elle partage avec la méthode de Grete, tout en étant moins commodément réalisable que cette dernière.
M. Antony Guyard a proposé le dosage de l'azote sous toutes ses formes dans

les corps organiques à l'aide de la méthode de Will et Warrentrapp. Son procédé de dosage repose sur ce fait qu'en présence du gaz des marais et de la chaux sodée, au rouge, les oxydes d'azote libres, ~~ou~~ combinés aux alcalis ou aux matières organiques sont complètement transformés en azote. Le mode opératoire qu'il a adopté est le suivant: on mélange intimement 5 grammes d'acétate de soude préalablement desséché avec 45 gr. de chaux sodée; 15 gr. de ce mélange sont placés au fond d'un tube à combustion afin de balayer les gaz ammoniacaux à l'aide d'un courant de formène. On effectue le mélange de 4 à 5 décigrammes de la substance azotée avec 35 à 40 grammes de chaux sodée acétique et on introduit le tout dans le tube à combustion

que l'on achève de remplir avec de la chaux sodée ordinaire.
La méthode de Mr Guyard donne de moins bons résultats en général que les deux précédentes. Cela tient à ce que dans les circonstances où il opère la transformation de l'azote en ammoniaque n'est possible surtout quand cet azote est à l'état de acide azotique.
Mr Houzeau a publié tout récemment une méthode dans laquelle il utilise à la fois le principe de la méthode de Ruffle et celui de la méthode de A. Guyard. Le mélange salin qu'il emploie (Comptes rendus. 1885. p. 1445) s'obtient en faisant fondre dans leur eau de cristallisation 50 gr. d'acétate de soude et 50 gr. d'hyposulfite de soude ordinaire. Le mélange

refroidi est finement pulvérisé et conservé dans des flacons bouchés

On introduit 2 gr. du mélange salin dans un tube à combustion en verre ou en fer, ce mélange a été additionné auparavant de son poids de chaux sodée. On pèse 0 gr. 5 de la matière à analyser réduite en poudre fine et on l'incorpore intimement à 10 ou 15 g. du mélange salin pulvérisé, le tout est de nouveau mélangé à 10 gr. de chaux sodée en poudre fine. On introduit le tout dans un tube à combustion que l'on remplit de chaux sodée comme à l'ordinaire.

Le mélange placé au fond du tube remplace l'oxalate de chaux et dégage quand on le calcine environ 200 centimètres cubes de gaz inerte.

La combustion s'effectue comme à l'ordinaire d'avant en arrière. L'ammoniaque dégagée est absorbée dans un tube à boules de Will par de l'eau légèrement teintée par quelques gouttes de tournesol. La neutralisation se fait au fur et à mesure de la dissolution à l'aide d'une burette verticale à robinet qui pénètre dans le tube de sortie qui doit être droit au lieu d'être incliné comme à l'ordinaire. Le mélange de l'acide titré et de l'ammoniaque se fait automatiquement par le dégagement du gaz.

D'après l'auteur cette méthode serait d'une grande exactitude et d'une exécution très rapide : une analyse ne demanderait que quarante-cinq minutes.

Goldberg (Zeitschrift für an. chem. 21. p. 242) se sert d'un mélange producteur d'hydrogène composé

de chaux sodée et de sulfure d'étain ~~et~~ additionné de 5 à 10 % de soufre. ~~Cet~~ Ce procédé lui a permis de faire des dosages exacts d'azote dans les composés nitrés et azoïques. Pour les composés diazoïques la méthode est inapplicable.

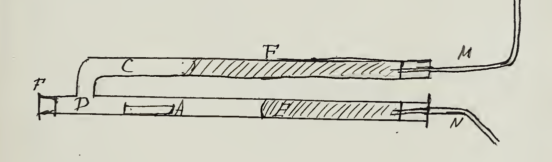
Des modifications nombreuses ont été apportées au tube qui sert à l'absorption de l'ammoniaque dégagée dans la méthode de Will et Varrentrapp, ~~Volhard a proposé~~ elles ont en général pour but de permettre à l'opérateur d'effectuer le titrage de l'acide dans le vase même où s'est opérée l'absorption.

Chapitre III

Exposé de quelques nouvelles méthodes.

Nous plaçons sous ce titre quelques méthodes nouvelles qui se distinguent complètement de celles de Dumas et de Will et Varrentrapp. Parmi ces méthodes, les unes ont pour but le dosage seul de l'azote, les autres peuvent servir à doser ~~tous~~ à la fois le carbone, l'hydrogène et l'azote dans les matières organiques; nous nous occuperons d'abord des premières.

M. Grouven (Landwirtschaftliche Versuchsstationen t. XXVIII) a fait breveter un procédé de dosage de l'azote dans lequel l'azote est converti en ammoniaque sous l'influence de la vapeur d'eau chauffée à haute température dans un tube de fer. 50



Tube de Grouven.

On conçoit que si l'hydrogène naissant provenant de la dissociation de l'eau rencontrait de l'azote porté à une température élevée il puisse y avoir combinaison. L'arrivée de l'eau doit se faire de manière qu'il y ait toujours un très grand ~~un~~ excès d'hydrogène sur la proportion d'azote libre. Les volumes indiqués par l'auteur sont de 200 volumes de vapeur d'eau pour 50 volumes d'hydrogène, acide carbonique, oxyde de carbone, et un volume d'ammoniaque gazeux.

L'eau dont l'écoulement est réglé arrive par le tube M dans un tube en fer dont la partie F est remplie de pierre ponce. Ce tube en fer est coudé en C et se soude en D à un second tube en fer droit et dans lequel on place la nacelle qui doit contenir la matière à analyser. En E se trouve a

que l'auteur appelle la masse de contact; c'est une masse poreuse constituée par un mélange à parties égales de tourbe, de craie et d'argile à ciment; le tout est pétri, lavé et calciné. C'est dans cette masse que s'effectue la transformation de l'azote en ammoniaque; la pierre ponce du tube supérieur sert, d'après l'auteur, à la décomposition de l'eau en ses éléments. L'ensemble des deux tubes est disposé dans un fourneau qui donne la température de la fusion du cuivre. L'ammoniaque produite se rend dans un tube à boules rempli d'eau que l'on titre ensuite. L'auteur dit que sa méthode donne des résultats toujours un peu supérieurs à la méthode par la chaux sodée. Il est évident d'ailleurs que son procédé est

industriel et serait d'une application difficile dans un laboratoire.
Un procédé analogue a été proposé par Wagner, mais celui-ci porte la matière à haute température dans un courant d'hydrogène ; les conditions chimiques de l'expérience sont moins favorables à la transformation de l'azote en ammoniaque puisque l'hydrogène n'y est pas à l'état naissant et qu'il n'y est pas mélangé à de l'oxygène apte à développer une action destructive sur la matière. Wagner opère également dans des tubes de fer forgé.

Pflüger a décrit en collaboration avec Finckler et Oppenheim une méthode pour le dosage simultané du carbone de l'hydrogène et de l'azote. La combustion est effectuée dans un tube à l'aide

d'un mélange de bichromate de potasse et d'oxyde de cuivre. ~~La vapeur d'eau~~ Les gaz sont aspirés ~~et la trompe~~ dans un récipient dans lequel le vide a été fait, où arrivent seuls ~~la vapeur~~ l'acide carbonique et l'azote ; la vapeur d'eau absorbée en route par le chlorure de calcium est évaluée en poids. L'azote et l'acide carbonique sont évalués volumétriquement. Ce mode de combustion présente un défaut grave qui a été signalé il y a fort longtemps par Liebig. Il se forme du sesquioxyde de chrome pâteux à chaud, dur et résistant à froid qui peut envelopper la matière et occasionner des erreurs et dont le moindre défaut est de donner lieu à la perte du tube après chaque analyse. Enfin au rouge, le bichromate de potasse dégage ~~au~~ de l'oxygène libre qui entraîne

des erreurs dans le mesurage des gaz. Pour y obvier l'auteur conseille d'élever peu la température pendant le ~~comm~~ commencement de l'expérience. À la fin lorsqu'une certaine quantité d'oxyde de cuivre a été réduit, on chauffe davantage; alors, d'après l'auteur, la totalité de l'oxygène dégagé est absorbée par le cuivre.

Frerichs (Zeitschrift. p. 117. 9. 17) opère dans le même but la combustion avec l'oxyde de mercure qu'il emploie en quantité pesée. Il fait le vide dans le tube et ~~le chauffe ensuite~~; ~~la combustion dure plusieurs heures~~. le ferme à la lampe. Il le chauffe pendant plusieurs heures; on réunit ensuite la pointe à une trompe qui transporte les gaz dans un tube

produit où ils sont mesurés volumétriquement. L'eau est absorbée avec l'anhydride phosphorique, l'acide carbonique par un alcali, ce qui reste est de l'azote. (Zeitschrift. 9. 18. p. 120)

Hempel - (Zeitschrift fur analyt. chem.) T. XVII p. 409.) propose de chauffer la matière à analyser dans le vide barométrique produit par une machine à mercure. On absorbe l'eau par le chlorure de calcium et l'acide sulfurique, l'acide carbonique par la chaux et on mesure l'azote à l'état libre.

L'emploi du vide rend toutes ces méthodes particulièrement incommodes et justifient la préférence que les chimistes accordent au dosage séparé de l'azote.

Chapitre IV

Application aux engrais des méthodes de dosage de l'azote.

La terre végétale et les engrais contiennent de l'azote à trois états différents ; ammoniacal, organique et nitrique. Il y a intérêt pour le cultivateur à connaître non-seulement la quantité totale d'azote renfermée dans un engrais ou dans un sol mais aussi quelle quantité s'y trouve sous chaque forme ; D'après les expériences de Mr Boussingault « les seuls agents capables d'agir immédiatement sur la plante en apportant de l'azote à son organisme, paraissent être les nitrates et les sels ammoniacaux. » L'azote organique constituerait d'après celui, une sorte de réserve qui n'interviendrait qu'après transformation

en azote nitrique ou ammoniacal.
Le dosage de l'azote total dans un engrais s'effectue avec rigueur par la méthode de Dumas, mais la longueur du procédé et l'incommodité de son emploi ont fait songer à le remplacer par la méthode à la chaux sodée. Telle qu'elle a été imaginée par Will et Warrentrapp celle-ci ne se prête ~~en~~ aucune ~~façon~~ peu aux dosages d'engrais; si l'on veut effectuer le dosage ~~partiel~~ de l'azote ammoniacal et organique ce n'est qu'en l'absence d'azote nitrique dont une certaine quantité passerait à l'état d'ammoniaque sous l'action de la chaux sodée; comme d'autre part cette transformation n'atteindrait qu'une partie de l'azote nitrique, le dosage de l'azote total serait de même impossible.
M. Lellet (Bulletin Soc. chim 1876, t. 2 94)

a cherché à remédier à ces inconvénients en additionnant la matière à analyser d'une certaine quantité de sucre ou de fécule. Il conseille d'effectuer intimement le mélange de l'engrais et du sucre; pour cela on ajoute à la substance le sucre et quelques centimètres cubes d'eau; on fait dissoudre puis dessécher à l'étuve après y avoir introduit une certaine quantité de silice sèche précipitée qui facilite la dessication. L'auteur ajoute que sa méthode ne saurait convenir à doser l'azote des nitrates seuls. M. Rémond conseille d'ajouter une proportion de sucre égale à dix fois le poids de la nitrate existant dans l'engrais, proportion évaluée approximativement d'après la quantité de matière soluble. Le procédé de M. Rémond est, on

le soit identique au précédent. Les deux offrent un danger lorsque la proportion de nitrate contenue dans l'engrais est considérable : c'est de détoner si l'on chauffe trop brusquement ou que le mélange avec le sucre n'est pas assez intime.
Les méthodes de Grete et de Ruffle ont de même été essayées pour le dosage de l'azote total dans les engrais ; elles n'ont en général fourni que des résultats défectueux. Ces méthodes n'ont paru réussir que dans les circonstances particulières où s'étaient placés leurs auteurs ; ceux-ci opéraient toujours la combustion avec des espèces chimiques définies, des corps nitrés seuls ; et même lorsque les matières en expérience étaient choisies parmi les plus réfractaires à la méthode

de Will et Warentrapp elles leur ont donné de bons résultats. Il s'est trouvé en général qu'appliquées au dosage de l'azote total dans les engrais elles ont toujours été en défaut; c'est du moins le résultat des expériences de Gasbender, von Konig, Dreyfus, etc.

Mr ~~Dreyfus~~ Antony Guyard dose l'azote ammoniacal et cyanogéné par la chaux sodée d'après Will et Warentrapp. L'azote total par sa méthode (chaux sodée et acétate de soude). La différence donne l'azote combiné à l'oxygène. Enfin, l'azote total était dosé de la même manière avec une portion de matière privée de composés nitreux par l'action de l'acide acétique. En admettant que le deuxième et le troisième ~~résultat~~ dosage ~~don~~. puissent donner de bons résultats, il est

certain que dans un grand nombre de cas le premier dosage sera défectueux.
M. Dreyfus a donné récemment (Bulletin de la Soc. chim 1883, t. ?, p. 267) une méthode qui permet de doser l'azote total et l'azote sous chacune de ses formes dans les engrais ; cette méthode est basée sur le déplacement de l'acide azotique par l'acide sulfurique. ~~L'engrais~~ On introduit dans une capsule de verre ~~un~~ un gramme de ~~acide sulfurique~~ l'engrais auquel on ajoute de l'acide sulfurique concentré de manière à le baigner complètement. On chauffe sur un brûleur de Bunsen. Lorsque la dissolution est complète et que l'acide sulfurique commence à émettre des vapeurs on laisse refroidir. L'engrais ne contient plus alors d'azote nitrique ; la dissolution retient l'azote

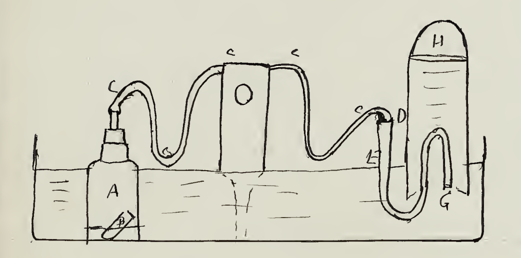
organique et l'azote ammoniacal à l'état de sulfate d'ammoniaque. On sature par de la craie pulvérisée de manière à rendre le mélange sec et pulvérulent. Ce mélange soumis à la combustion suivant la méthode de Will et Warentrapp donne l'azote organique et l'azote ammoniacal. Le dosage de l'azote nitrique se fait par une nouvelle opération, par la méthode de Schloesing c'est à dire en évaluant le bioxyde d'azote provenant de la décomposition du nitrate par une dissolution bouillante de chlorure ferreux.
La somme des quantités d'azote obtenues par les deux opération concordait avec le résultat du dosage effectué d'après la méthode de Dumas.
Mr Marcy Massalski a proposé d'utiliser ~~appliquer~~ au dosage de l'azote dans les engrais

L'action de l'hypobromite de Soude sur les sels ammoniacaux. Cette action a été étudiée successivement par Knop, Méhu et Fauconnier. En présence d'un excès de soude l'hypobromite de soude à froid dégage tout l'azote des sels ammoniacaux, d'après l'équation

$$2AzH^3 + 3NaBrO^2 = 3NaBr + 3H^2O^2 + 2Az.$$

Fauconnier a démontré que la présence du glucose était nécessaire pour empêcher qu'une petite quantité d'azote ne passe à l'état d'acide azotique. Le glucose empêche la formation des nitrates sans toutefois réduire ceux qui existent préalablement dans la liqueur.

Wavy Masulski a fondé sur cette réaction une méthode azotométrique analogue à celle dont on fait usage pour les dosages d'urée.



Appareil de Waeg Massalski

Voici l'appareil qu'il a imaginé à cet effet. Dans une cuve à eau plonge un flacon à large ouverture, bouché avec un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de dégagement. Dans ce flacon on introduit 60 à 80 centimètres cubes d'hypobromite de soude. Dans le godet B on met soit la substance pesée additionnée de 3 centimètres cubes de solution de glucose à 2 gr. par litre. soit cinq centimètres cubes d'une solution de 5 gr. du corps à analyser dans cent centimètres cubes de liqueur glucosique. Un tube en caoutchouc cc.cc, soutenu par un support placé derrière la cuve à eau fait communiquer le flacon A avec un tube en verre D; ce tube abducteur est doublement recourbé; cette dernière précaution a pour effet d'empêcher l'eau de pénétrer dans le tube et de maintenir les gaz en A à une pression supérieure

à la pression atmosphérique.
On agite le flacon A en ayant soin de le replacer dans l'eau après chaque agitation. Le mesurage de l'azote se fait en établissant comme à l'ordinaire l'égalité de niveau dans l'éprouvette et dans la cuve.
Il est à remarquer que cette méthode n'est applicable qu'aux sels ammoniacaux contenus dans les engrais ; encore faut-il les supposer débarrassés de toute substance organique. ~~Parmi~~ Les autres matières azotées que l'on peut rencontrer dans les engrais se comportent d'~~une~~ manières très-diverses sous l'influence de l'hypobromite de soude, dégageant, les unes tout leur azote, les autres une partie, d'autres ne dégageant rien.
~~De plus cette méthode nécessite un appareil embarrassant peut moins commode que l'opération~~

Néanmoins cette méthode, qui n'exige qu'un appareil simple et peu encombrant, et dont l'application est ~~simple et~~ commode paraît devoir rendre des services pour le dosage de l'ammoniaque dans les engrais.

H. Bauth[illegible]